



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office eur péen des brevets



(11)

EP 1 088 807 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.04.2001 Patentblatt 2001/14

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 37/08**, C07C 45/53

(21) Anmeldenummer: 00117401.0

(22) Anmeldetag: 11.08.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.09.1999 DE 19946887

(71) Anmelder:

Phenolchemie GmbH & Co. KG
45966 Gladbeck (DE)

(72) Erfinder:

- Pompetzki, Werner, Dr.
46284 Dorsten (DE)
- Gerlich, Otto, Dr.
45966 Gladbeck (DE)
- Kleinloh, Werner, Dr.
45721 Haltern (DE)

(74) Vertreter:

Olbricht, Gerhard, Dr.
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
Patente - Marken
Bau 1042 - PB15
45764 Marl (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Phenol, Methylethylketon und Aceton**

(57) Bei der Herstellung von Phenol, Methylethylketon und Aceton durch Hocksche Spaltung ausgehend von Gemischen, die neben sek.-Butylbenzol 30 bis 70 Gew.-% Cumol (bezogen auf sek.-Butylbenzol) enthalten, fallen in nennenswertem Umfang Rückstände an, die lediglich thermisch verwertet werden können.

Durch die erfindungsgemäße Begrenzung des Cumolgehalts in den sek.-Butylbenzol/Cumol-Gemischen auf 3 bis 15 Gew.-% wird eine Veränderung des Nebenproduktspektrums hin zu verwertbaren Substanzen und eine Ausbeuteverbesserung an Wertprodukten insgesamt erzielt.

Herstellung von Phenol, Methylethylketon, Aceton und Acetophenon.

EP 1 088 807 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenol, Methylethylketon (kurz: MEK) und Aceton durch Hocksche Spaltung eines sek.-Butylbenzolhydroperoxid und Cumolhydroperoxid enthaltenden Gemisches.

[0002] Phenol ist ein wichtiger chemischer Grundstoff mit breiter Anwendungspalette. Neben seiner Verwendung als Lösemittel wird Phenol unter anderem zur Herstellung von Phenol-Harzen, Bisphenol-A, ε-Caprolactam, Adipinsäure, Alkylphenolen und Weichmachern eingesetzt.

[0003] Es ist bekannt, Phenol durch Hocksche Spaltung eines geeigneten Hydroperoxids herzustellen. Dabei entsteht neben dem Phenol als Hydroxy-Verbindung stets als Koppelprodukt eine Carbonyl-Verbindung, die aus wirtschaftlichen Gründen einer geeigneten Verwertung zugänglich sein muß.

[0004] Phenol wird heutzutage in der Hauptsache durch Hocksche Spaltung von Cumolhydroperoxid gewonnen, wobei als Koppelprodukt Aceton entsteht. Aceton besitzt ebenfalls vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, nämlich z. B. als Lösemittel oder zur Herstellung von u. a. Methylmethacrylat.

[0005] Bei diesem sogenannten Cumolverfahren zur Herstellung von Phenol und Aceton wird zunächst Cumol mit vorzugsweise Luft oder Sauerstoff zu Cumolhydroperoxid oxidiert, welches - nach üblicherweise einer destillativen Aufkonzentrierung auf 60 bis 85 Gew.-% durch Abtrennen von nicht umgesetztem Cumol - anschließend unter Säurekatalyse mit vorzugsweise Schwefelsäure als Katalysator zu Phenol und Aceton gespalten wird. Einen guten Überblick über das Cumolverfahren geben z. B. Weissmerl/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, 1978, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 19, S. 302 ff., VCH Verlagsgesellschaft, 1991. Neuere Weiterentwicklungen des Cumolverfahrens betreffen vor allem den Bereich der Cumolhydroperoxid-Spaltung und die Aufarbeitung des Spaltprodukts zur Verringerung der Nebenproduktbildung und des Energieverbrauchs, vgl. z. B. EP-0 589 588 A1, EP-0 670 296 A1 oder WO 97/06 905.

[0006] Die Offenlegungsschrift EP-0 548 986 A1 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und Methylethylketon (kurz: MEK) als Koppelprodukt durch Oxidation von sek.-Butylbenzol zu sek.-Butylbenzolhydroperoxid und Hocksche Spaltung des sek.-Butylbenzolhydroperoxids zu Phenol und MEK. MEK ist neben Aceton eines der technisch wichtigsten Ketone, das vor allem als Lack- und Harzlösemittel verwendet wird. In EP-0 548 986 A1 wird vorgeschlagen, als Ausgangsmaterial ein sek.-Butylbenzol einzusetzen, das entweder im wesentlichen frei von Ethylhydroperoxid, Carbonsäuren und Phenol oder im wesentlichen frei von styrolischen Verbindungen oder im wesentlichen frei von Methylbenzylalkohol ist. Durch geeignete, auf diese Einsatzmaterialien abgestimmte Prozeßführungen mit speziellen zusätzlichen Behandlungsschritten wird vor allem eine verbesserte Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte erzielt. Dadurch kann nicht umgesetztes sek.-Butylbenzol zum Oxidationsschritt rückgeführt werden, ohne die Oxidationsgeschwindigkeit negativ zu beeinflussen.

[0007] Auch die Offenlegungsschrift EP-0 578 194 A2 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenol und MEK aus sek.-Butylbenzol. Es wird ein Verfahren beschrieben, das im Anschluß an die üblichen Verfahrensschritte Oxidation, Aufkonzentrierung und Spaltung spezielle Aufbereitungsschritte, insbesondere eine Alkaliwäsche der durch Destillation abgetrennten MEK-Fraktion, aufweist, wodurch insgesamt ein MEK höherer Reinheit erhalten werden soll.

[0008] Aus dem US-Patent 4 532 360 ist ein direktes, einstufiges Verfahren bekannt, das auch zur Herstellung von Phenol und MEK aus sek.-Butylbenzol verwendet werden kann. Dabei wird die Oxidation von sek.-Butylbenzol in Gegenwart von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff sowie mindestens eines Additivs aus der Gruppe Ceriumoxid, Triphenylborat, Bortriphosphat und Wasser durchgeführt, wodurch die direkte Spaltung des sek.-Butylbenzolhydroperoxids zu Phenol und MEK eintritt.

[0009] Das Patentdokument JP-62-114 922 vom 26. Mai 1987 beschreibt ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Phenol, Aceton und MEK durch Oxidation von sek.-Butylbenzol mit molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas in Gegenwart von Cumol oder Cumolhydroperoxid. Nach JP-62-114 922 ist die Oxidation des sek.-Butylbenzols zu sek.-Butylbenzolhydroperoxid relativ langsam und kann durch den Zusatz von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, eines Cumolhydroperoxid-Konzentrats, das 65 bis 85 Gew.-% Cumolhydroperoxid enthält, oder die Zugabe von über 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, Cumol zum sek.-Butylbenzol, wobei sich die Angabe der Gew.-% beim Cumol auf den Gehalt an sek.-Butylbenzol bezieht, wesentlich beschleunigt werden. Ferner wird die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes Acetophenon, das bei der Oxidation von sek.-Butylbenzol in größeren Mengen entsteht, verringert. Somit werden in kürzerer Zeit höhere Ausbeuten an den Wertprodukten Phenol, Aceton und MEK erreicht. Die Oxidation selbst erfolgt bei Temperaturen von 90 °C bis 145 °C und Drücken von 2 bis 21 bar absolut. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens aus JP-62-114 922 besteht darin, daß die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Isobutylbenzolgehalt in sek.-Butylbenzol vermindert wird.

[0010] Wie eigene Untersuchungen, die den Anstoß für die vorliegende Erfindung gaben, allerdings zeigten, werden bei diesem Verfahren bedingt durch die Cumol- bzw. Cumolhydroperoxidanteile im Reaktionsgemisch während der Oxidation erhebliche Mengen an Dimethylphenylcarbinol gebildet. Gleichzeitig entsteht durch Zersetzung eines gewissen Teils des bei der Oxidation gebildeten sek.-Butylbenzolhydroperoxids das 2-Phenylbutanol. Beide Alkohole werden

bei der säurekatalysierten Spaltung der Hydroperoxide in die entsprechenden styrolischen Verbindungen α -Methylstyrol, Phenylbuten-2 und Phenylbuten-1 überführt, wobei hohe Konzentrationen dieser styrolischen Verbindungen zu einem erheblichen Rückstandsanfall führen. Dieser resultiert aus einem vermehrten Anfall von aus den styrolischen Verbindungen gebildeten Dimeren und Alkylphenolen, die bei der (Weiter-)Reaktion von α -Methylstyrol mit Phenol bzw. von Phenylbutenen mit Phenol gebildet werden. Das Verfahren nach JP-62-114 922 verbessert also durch die Zugabe der beschriebenen Anteile an Cumol oder Cumolhydroperoxid zum sek.-Butylbenzol die Oxidationsgeschwindigkeit und vermindert die Acetophenon-Bildung, doch entstehen dadurch vermehrt andere Nebenprodukte, die - anders als Acetophenon - in jedem Fall als Rückstand aufwendig entsorgt werden müssen. Im Gegensatz zu etwa dimeren styrolischen Verbindungen ist es beim konventionellen Cumolverfahren nämlich durchaus üblich, auch Acetophenon als Wertprodukt zu isolieren und zu vermarkten, vgl. z. B. US-4 559 110 oder Römpf Lexikon Chemie, 10. Auflage, Band 1, 1996 (Stichwort: Acetophenon). Ein erhöhter Acetophenongehalt ist daher anders als ein höherer Gehalt an dimeren styrolischen Verbindungen nicht zwangsläufig von Nachteil, obgleich alle diese Nebenprodukte die Ausbeute an Phenol, MEK und Aceton verringern und damit prinzipiell in möglichst geringem Umfang gebildet werden sollten.

[0011] Damit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Phenol, MEK und Aceton durch Oxidation eines Cumol- und sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemisches und Hocksche Spaltung von bei der Oxidation gebildetem Cumol- und sek.-Butylbenzolhydroperoxid bereitzustellen, das eine verbesserte Ausbeute an insgesamt verwertbaren Produkten aufweist.

[0012] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst gemäß Patentanspruch 1 durch ein Verfahren zur Herstellung von Phenol, MEK und Aceton durch Oxidation eines Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemisches mit molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas und Hocksche Spaltung von bei der Oxidation gebildetem Cumol- und sek.-Butylbenzolhydroperoxid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Cumolgehalt im Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltenden Oxidationsgemisch 3 bis 15 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt der Cumolgehalt in diesem Gemisch 3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise besteht das Gemisch nur aus Cumol und sek.-Butylbenzol.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, daß bereits im Vergleich zu JP-62-114 922 deutlich geringere Zusätze gemäß dieser Erfindung von Cumol zu sek.-Butylbenzol ausreichen, um eine höhere Oxidationsgeschwindigkeit bei der sek.-Butylbenzoloxidation zu erzielen. Gleichzeitig wird durch geringere Cumolzusätze aber das Nebenproduktspektrum positiv beeinflusst. Wie bereits erwähnt, bilden sich nach eigenen Untersuchungen bei der Oxidation eines Cumol- und sek.-Butylbenzol enthaltenden Gemisches durch Zersetzung von gebildetem Cumolhydroperoxid nennenswerte Mengen an Dimethylphenylcarbinol, die für den Rückstandsanfall von entscheidender Bedeutung sind, da sie in der anschließenden säurekatalysierten Hydroperoxid-Spaltung zu nicht vermarktungsfähigen Folgeprodukten wie dimeren styrolischen Verbindungen und Alkylphenolen umgesetzt werden und damit reine Ausbeuteverluste darstellen, die allenfalls thermisch verwertet werden können. Durch die erfindungsgemäß verringerten Cumolzusätze bei der Oxidation wird aber - durch den folglich geringeren Cumolhydroperoxidgehalt - auch der Carbinolgehalt im Oxidat und damit als Folge auch der Anfall nicht marktfähiger Nebenprodukte, die entsorgt werden müssen, verringert. Erfindungsgemäß ist daher auch der Zusatz von Cumolhydroperoxid direkt zur Oxidationsreaktionsmischung nicht erwünscht. Infolge des verringerten Cumolgehalts kann verglichen mit den Reaktionsergebnissen aus JP-62-114 922 je nach Reaktionsbedingungen eine stärkere Acetophenonbildung auftreten. Diese kann in der Regel aber in Kauf genommen werden, da sich das Acetophenon auf dem Fachmann aus dem Cumolverfahren bekannte Weise bei der Aufarbeitung des Produktstroms aus der Hockschen Spaltung isolieren und gewinnbringend vermarkten läßt. Wird durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens so viel Acetophenon gebildet, daß insgesamt die Ausbeute an Phenol, Aceton und MEK sinkt, wird bevorzugt auch das Acetophenon als Wertprodukt isoliert, so daß dann die Ausbeute an verwertbaren Produkten in jedem Fall steigt.

[0014] Acetophenon findet als hochsiedendes Lösemittel u. a. für Farben und Harze Verwendung; es dient ferner z. B. als Ausgangsstoff für Synthesen in der pharmazeutischen Industrie. Quellen für Acetophenon sind laut Römpf-Lexikon Chemie, 10. Auflage, Band 1, 1996, lediglich das Erhitzen von Benzol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid sowie seine Bildung als Nebenprodukt im Cumolverfahren.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren verbessert die Verfahrensbedingungen bei der Umsetzung Cumol und sek.-Butylbenzol enthaltender Gemische also derart, daß neben einer immer noch hohen Oxidationsgeschwindigkeit der Anfall nur noch thermisch verwertbarer Rückstände verringert wird.

[0016] Das erfindungsgemäß in der Oxidation eingesetzte Gemisch, das Cumol und sek.-Butylbenzol enthält, kann entweder in Lagertanks vorgehalten werden oder durch Vermischen aus getrennten Quellen erst vor dem Eintritt in die Oxidationsreaktoren gebildet werden. Es ist auch möglich, sek.-Butylbenzol oder Cumol enthaltende Stoffströme getrennt in die Oxidationsreaktoren einzudosieren und dort zu vermischen. Vorzugsweise werden nur Gemische aus Cumol und sek.-Butylbenzol jeweils hoher Reinheit eingesetzt. Als Oxidationsreaktoren dienen in der Regel die vom Cumolverfahren bekannten Blasensäulenreaktoren. Die Oxidation erfolgt analog zum Cumolverfahren vorzugsweise ohne Katalysator bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C und Drucken von 1 bis 20 bar absolut in Gegenwart von molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas, bis in der Regel ein Gesamtgehalt von bis zu 30 Gew.-% an Peroxiden im

Oxidat enthalten ist. Als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas dienen vorzugsweise Luft oder Sauerstoff. Die restlichen Bestandteile des Oxidats umfassen neben den Peroxiden überwiegend nicht umgesetztes sek.-Butylbenzol und Cumol, da vorzugsweise sek.-Butylbenzol/Cumol-Gemische hoher Reinheit eingesetzt werden. Ferner sind bei der Oxidation gebildete Nebenprodukte enthalten. Dazu zählen, wie erwähnt, insbesondere Dimethylphenylcarbinol, Acetophenon und 2-Phenylbutanol. Wie beim herkömmlichen Cumolverfahren kann der Oxidaistrom direkt oder über eine Vorlage als Zwischenspeicher einer Konzentrierungseinheit zugeführt werden, in der vorzugsweise destillativ unter Vakuum durch Abtrennung von nicht umgesetztem sek.-Butylbenzol und/oder Cumol der Gehalt an sek.-Butylbenzohydroperoxid auf bis zu 65 Gew.-% und/oder Cumolhydroperoxid auf bis zu 10 Gew.-% erhöht wird. Abgetrenntes sek.-Butylbenzol und/oder Cumol wird vorzugsweise nach ggf. ergänzender Aufbereitung zum Oxidationsschritt zurückgeführt.

[0017] Der Stoffstrom aus der Aufkonzentrierung wird nun der Spaltung zugeführt, die erfindungsgemäß bevorzugt säurekatalysiert, vorzugsweise mittels Schwefelsäure, in homogener Phase erfolgt. Sek.-Butylbenzohydroperoxid und Cumolhydroperoxid werden hier im wesentlichen zu Phenol, MEK und Aceton umgesetzt. Geeignete Spaltreaktoren und Reaktionsbedingungen können z. B. aus EP-0 589 588 A1 oder WO 97/06905 übernommen werden. Es kann vorteilhaft sein, das Spaltprodukt analog zum Verfahren in diesen Patentdokumenten einer Nachtemperung zur Verringerung des Gehalts an einigen weiteren Nebenprodukten zu unterziehen. Anschließend erfolgt eine vorzugsweise destillative Aufarbeitung des Spaltproduktgemisches auf dem Fachmann vertraute, zum Cumolverfahren analoge Weise, um die Wertprodukte Phenol, MEK und Aceton zu isolieren. Dabei fällt eine Acetophenonhaltige Schwersiederfraktion an, aus der das Acetophenon z. B. nach dem Verfahren gemäß US-4 559 110 oder durch thermisches Cracken der Schwersieder und destillative Aufbereitung isoliert werden kann. Acetophenon kann so ebenfalls als den Rückstand vermindertes Wertprodukt gewonnen werden.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die hier skizzierten Hauptverfahrensschritte beschränkt; vielmehr können alle aus dem Cumolverfahren bekannten Verfahrensvarianten, Ergänzungen oder Verschaltungen auch auf ihre Eignung für das erfindungsgemäße Verfahren geprüft werden. Erfindungswesentlich bleibt dabei stets der Oxidationsschritt mit einem sek.-Butylbenzol und Cumol enthaltenden Einsatzgemisch mit einem Cumolgehalt von 3 bis 15 Gew.-%, um die Oxidationsgeschwindigkeit zu erhöhen und die Nebenproduktbildung zu verringern. Auf diese Weise lassen sich Spalt-Ausbeuten an den Wertprodukten Phenol, MEK und Aceton von über 95 % bezogen auf die Einsatzstoffe sek.-Butylbenzol und Cumol erzielen.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein:

Vergleichsbeispiel 1:

[0020] Ein Gemisch enthaltend 85 Gew.-% sek.-Butylbenzol und 15 Gew.-% Cumolhydroperoxid wird mit Sauerstoff in einem thermostatisierbaren Blasensäulenreaktor oxidiert. Die Reaktionstemperatur beträgt 132 °C. Nach 30, 90 und 120 Minuten werden dem Reaktor Proben entnommen und auf ihren Gehalt an sek.-Butylbenzohydroperoxid (kurz: BHP) und Cumolhydroperoxid (kurz: CHP) sowie an einigen Nebenprodukten untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1 (Carbinol steht für Dimethylphenylcarbinol).

Tabelle 1

Zeit Min.	BHP Gew.-%	CHP Gew.-%	Acetophenon Gew.-%	Propiophenon Gew.-%	Carbinol Gew.-%	2-Phenylbutanol Gew.-%
30	5,15	14,04	0,37	0,01	1,48	0,04
90	14,79	13,32	1,61	0,1	2,74	0,32
120	18,61	13,15	2,37	0,15	3,30	0,61

Vergleichsbeispiel 2:

[0021] Unter den gleichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 wird ein Gemisch aus sek.-Butylbenzol mit 50 Gew.-% Cumol bezogen auf den sek.-Butylbenzolgehalt oxidiert. Die Probenahme erfolgt nach 150 und 180 Minuten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Zeit Min.	BHP Gew.-%	CHP Gew.-%	Acetophenon Gew.-%	Propiophenon Gew.-%	Carbinol Gew.-%	2-Phenylbutanol Gew.-%
150	6,6	10,46	0,95	0,06	0,85	0,16
180	8,96	13,66	1,51	0,09	1,42	0,27

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

[0022] Unter den gleichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 wird ein Gemisch aus 95 Gew.-% sek.-Butylbenzol und 5 Gew.-% Cumol oxidiert. Nach 270, 300 und 330 Minuten wird der Gehalt der in Vergleichsbeispiel 1 geprüften Stoffe im Oxidat ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Zeit Min.	BHP Gew.-%	CHP Gew.-%	Acetophenon Gew.-%	Propiophenon Gew.-%	Carbinol Gew.-%	2-Phenylbutanol Gew.-%
270	14,9	1,3	2,06	0,49	0,16	0,49
300	17,4	1,43	2,67	0,17	0,20	0,60
330	19,9	1,58	3,39	0,20	0,26	0,86

[0023] Verglichen mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2 ist trotz der wesentlich längeren Oxidationszeit der Gehalt an Carbinol im Oxidat deutlich reduziert, während die Acetophenonbildung nur mäßig stärker ausfällt. Die erfindungsgemäße Oxidation wirkt sich daher positiv auf die Rückstandsbildung aus, da das Acetophenon als Wertstoff gewonnen werden kann. Im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 und 2 ist der summarische Anteil der Nebenprodukte 2-Phenylbutanol, Carbinol und Propiophenon bei vergleichbaren BHP-Gehalten deutlich niedriger.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

[0024] Unter den gleichen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel 1 wird ein Gemisch aus 90 Gew.-% sek.-Butylbenzol und 10 Gew.-% Cumol oxidiert. Nach 300 und 330 Minuten wird der Gehalt der in Vergleichsbeispiel 1 untersuchten Stoffe im Oxidat ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

Zeit Min.	BHP Gew.-%	CHP Gew.-%	Acetophenon Gew.-%	Propiophenon Gew.-%	Carbinol Gew.-%	2-Phenylbutanol Gew.-%
300	19,3	3,33	3,18	0,18	0,52	0,80
330	22,20	3,67	4,18	0,25	0,68	1,08

[0025] Verglichen mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2 ist trotz der wesentlich längeren Oxidationszeit der Gehalt an Carbinolen im Oxidat deutlich geringer. Wird Acetophenon als Wertstoff isoliert, wird die Rückstandsmenge damit nachhaltig verringert.

Vergleichsbeispiel 5:

[0026] Unter den gleichen Bedingungen wie in den Beispielen 3 und 4 wird reines sek.-Butylbenzol oxidiert. Nach 330 Minuten werden die in Tabelle 5 dargestellten Werte ermittelt.

TABELLE 5

Zeit Min.	BHP Gew.-%	Acetophenon Gew.-%	Propiophenon Gew.-%	2-Phenylbutanol Gew.-%
330	11,3	1,62	0,11	0,40

[0027] Durch den in Vergleich zu den Beispielen 3 und 4 deutlich geringeren sek.-Butylbenzolhydroperoxidgehalt von nur etwa 11 Gew.-% im Oxidat wird die hohe Oxidationsgeschwindigkeit beim erfindungsgemäßen Verfahren klar belegt.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß):

[0028] Ein Gemisch, bestehend aus 95 % sek.-Butylbenzol und 5 % Cumol wird bei 132 °C mit Sauerstoff in einem thermostatisierbaren Blasensäulenreaktor oxidiert. Nach einer Oxidationszeit von 5,5 Stunden enthält das Oxidat laut GC-Analyse 1,14 Gew.-% CHP und 18,5 Gew.-% sek.-Butylbenzolhydroperoxid. Dieses Gemisch wird anschließend im Hochvakuum einer Konzentrierung unterworfen, wobei das anfallende Konzentrat laut GC-Analyse 3,49 Gew.-% CHP und 58,18 Gew.-% sek.-Butylbenzolhydroperoxid enthält. Das als Destillat anfallende Kohlenwasserstoffgemisch enthält weniger als 1 Gew.-% Peroxid, berechnet als CHP. Das Konzentrat wird anschließend bei 50 °C einer einphasigen Spaltung in Gegenwart von 2000 ppm Schwefelsäure, gelöst in Aceton oder in einem Testspaltprodukt bestehend aus Aceton, MEK, Phenol und den Kohlenwasserstoffen gespalten.

[0029] Die spaltausbeuten betragen nach Auswertung der GC-Analyse für Aceton über 95 %, für MEK über 95 % und für Phenol über 95 %.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Phenol, Methylethylketon und Aceton durch Oxidation eines sek.-Butylbenzol und Cumol enthaltenden Gemisches mit molekularem Sauerstoff enthaltendem Gas und Hocksche Spaltung von bei der Oxidation gebildetem sek.-Butylbenzol- und Cumolhydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß der Cumolgehalt im sek.-Butylbenzol und Cumol enthaltenden Gemisch 3 bis 15 Gew.-% beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Cumolgehalt im Gemisch 3 bis 10 Gew.-% beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Cumolgehalt im Gemisch 5 bis 10 Gew.-% beträgt.
- Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus sek.-Butylbenzol und Cumol jeweils hoher Reinheit besteht.
- Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C und Drücken von 1 bis 20 bar absolut erfolgt.
- Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas Luft dient.
- Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidat vor der Spaltung destillativ durch Abtrennung von sek.-Butylbenzol oder Cumol oder beidem aufkonzentriert wird.
- Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,
daß abgetrenntes sek.-Butylbenzol oder Cumol oder beides wieder der Oxidation zugeführt wird.

- 5 9. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Spaltgemisch homogen ist.
- 10 10. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Spaltung säurekatalysiert wird.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Säurekatalysator Schwefelsäure dient.
- 20 12. Verfahren nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß Acetophenon aus dem Spaltproduktgemisch isoliert wird.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 7401

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 326 (C-454), 23. Oktober 1987 (1987-10-23) & JP 62 114922 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 26. Mai 1987 (1987-05-26) * Zusammenfassung * -----	1-12	C07C37/08 C07C45/53
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 21. Dezember 2000	
		Prüfer Janus, S	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1500 03.82 (PouC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7401

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 62114922 A	26-05-1987	KEINE	

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT NO. 1,038,807 A1

Int. Cl.⁷: C 07 C 37/08
C 07 C 45/53

Filing No.: 00117401.0

Filing Date: August 11, 2000

Publication Date: April 4, 2001
Patent Bulletin 2001/14

Priority
Date: September 30, 1999
Country: Germany
No.: 19946887

Designated Contracting States: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,
NL, PT, SE

Designated Extension States: AL, LT, LV, MK, RO, SI

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PHENOL, METHYL ETHYL KETONE AND
ACETONE

Inventors: Dr. Werner Pompetzki
46284 Dorsten (Germany)

Dr. Otto Gerlich
45966 Gladbeck (Germany)

Dr. Werner Kleinjoh
45721 Haltern (Germany)

Applicant: Phenolchemie GmbH & Co. KG
45966 Gladbeck (Germany)

Agent:

Dr. Gerhard Olbricht
Degussa-Huels Aktiengesellschaft
Patent-Trademarks
Building 1042-PB15
45764 Marl (Germany)

[Abstract]

In the production of phenol, methyl ethyl ketone and acetone by Hock cleavage, beginning with mixtures which contain 30 to 70 wt% cumene (based on sec-butylbenzene), in addition to sec-butylbenzene, residues which can be utilized only thermally are yielded to an appreciable extent.

Through the limitation of the cumene content in the sec-butylbenzene/cumene mixture, in accordance with the invention, to 3 to 15 wt%, a change of the secondary product spectrum toward utilizable substances and a yield improvement in value products is attained as a whole.

Production of phenol, methyl ethyl ketone, acetone, and acetophenone.

Description

[0001]

The invention under consideration concerns a method for the production of phenol, methyl ethyl ketone (for short: MEK) and acetone by Hock cleavage of a mixture containing sec-butylbenzene hydroperoxide and cumene hydroperoxide.

[0002]

Phenol is an important chemical raw material with a broad usage spectrum. In addition to its use as a solvent, phenol is used, among other things, for the production of phenol resins, bisphenol-A, ϵ -caprolactam, adipic acid, alkyl phenols, and plasticizers.

[0003]

The production of phenol by Hock cleavage of a suitable hydroperoxide is known. A carbonyl compound, which must be accessible to a suitable utilization for economic reasons, is thereby always formed as a coupling product, in addition to the phenol as a hydroxy compound.

[0004]

Nowadays, phenol is mainly obtained by Hock cleavage of cumene hydroperoxide, wherein acetone is formed as a coupling product. Acetone also has versatile usage possibilities, namely, for example, as a solvent or for the production of, among other things, methyl methacrylate.

[0005]

In this so-called cumene method for the production of phenol and acetone, cumene is first oxidized with air or oxygen, preferably, to form cumene hydroperoxide, which--usually, after a distillative concentration to 60 to 85 wt% by the separation of unreacted cumene--is subsequently split to phenol and acetone with acid catalysis with sulfuric acid, preferably, as a catalyst. A good overview of the cumene method is given, for example, by Wessermel/Arpe, Industrial Organic Chemistry, 2nd Edition, Verlag Chemie, 1978, or Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 19, p. 302 ff., VCH Verlagsgesellschaft, 1991. More recent further developments of the cumene method concern, above all, the area of cumene hydroperoxide cleavage and the workup of the cleavage product for the reduction of the secondary product formation and energy consumption, see, for example, EP-0 589 588 A1, EP-0 670 296 A1, or WO 97/06 905.

[0006]

Offenlegungsschrift, EP-0 548 986 A1, teaches a method for the production of phenol and methyl ethyl ketone (for short: MEK) as a coupling product by the oxidation of sec-butylbenzene to sec-butylbenzene hydroperoxide and Hock cleavage of the sec-butylbenzene hydroperoxide to phenol and MEK. In addition to acetone, MEK is one of the technically most important ketones, which is used, above all, as a lacquer and resin solvent. EP-0 548 986 A1 proposes the use of sec-butylbenzene as a starting material, which is either essentially free of ethyl hydroperoxide, carboxylic acids, and phenol, or is essentially free of styrene compounds or essentially free of methylbenzyl alcohol. Through a suitable conducting of the process, coordinated with these charge materials, with special additional treatment steps, an improved separation of undesired secondary products is, above all, attained. In this way, unreacted sec-butylbenzene can be returned to the oxidation step without negatively influencing the oxidation rate.

[0007]

Offenlegungsschrift, EP-0 578 194 A2 also concerns a method for the production of phenol and MEK from sec-butylbenzene. A method is described, which, following the usual method steps of oxidation, concentration, and cleavage, has special preparation steps, in particular, an alkali wash of the MEK fraction separated by distillation, wherein, as a whole, an MEK of higher purity is to be obtained.

[0008]

A direct, one-stage method is known from US Patent No. 4 532 360, which can be used also for the production of phenol and MEK from sec-butylbenzene. The oxidation of sec-butylbenzene is thereby carried out in the presence of hydrogen bromide or hydrogen chloride and at least one additive from the group cerium oxide, triphenyl borate, boron triphosphate, and water, wherein the direct cleavage of sec-butylbenzene hydroperoxide to phenol and MEK occurs.

[0009]

Patent document, JP-62-114 922 of May 26, 1987, describes a method for the simultaneous production of phenol, acetone, and MEK by the oxidation of sec-butylbenzene with molecular oxygen-containing gas, in the presence of cumene or cumene hydroperoxide. According to JP-62-114 922, the oxidation of sec-butylbenzene to sec-butylbenzene hydroperoxide is relatively slow and can be substantially accelerated by the addition of 5 to 60 wt%, preferably 5 to 30 wt%, of a cumene hydroperoxide concentrate, which contains 65 to 85 wt% cumene hydroperoxide, or the addition of over 50 wt%, preferably, 30 to 70 wt%, cumene to the sec-butylbenzene, wherein the indication of the wt% with cumene refers to the content of sec-butylbenzene. Furthermore, the formation of the undesired secondary product, acetophenone, which is formed in large quantities during the oxidation of sec-butylbenzene, is reduced. Thus, in a shorter time, higher yields of the valuable products of phenol, acetone, and MEK, are attained. The oxidation itself takes place at temperatures of 90° to 145°C and pressures of 2 to 21 bar absolute. Another advantage of the method from JP-62-114 922 is to be found in the fact that the dependence of the oxidation rate on the isobutylbenzene content in sec-butylbenzene is reduced.

[0010]

As our own investigations, which gave the stimulus for the invention under consideration, however, showed, this method, influenced by the cumene or cumene hydroperoxide fractions in the reaction mixture during the oxidation, produces considerable quantities of dimethylphenyl carbinol. At the same time, the decomposition of a certain part of the sec-butylbenzene hydroperoxide, formed during the oxidation, produces 2-phenylbutanol. Both alcohols are converted into the corresponding styrene compounds α -methylstyrene, 2-phenylbutene, and 1-phenylbutene during the acid-catalyzed cleavage of the hydroperoxides, wherein high concentrations of these styrene compounds lead to a considerable residue yield. This results from an increased yield of dimers and alkyl phenols, formed from the styrene compounds, which [dimers and alkyl phenols] are formed during the (further) reaction of α -methylstyrene with

phenol or of phenylbutenes with phenol. The method according to JP-62-114 922, therefore, improves the oxidation rate and reduces the acetophenone formation by the addition of the described fractions of cumene or cumene hydroperoxide to sec-butylbenzene, but in this way, there is an increased formation of other secondary products, which--differently from acetophenone--must be disposed of, in any case, as a residue, in a costly manner. In contrast to, for example, dimeric styrene compounds, it is namely absolutely normal, with conventional cumene methods, to isolate and market acetophenone as a value product also--see, for example, US-4 559 110 or Römpp Lexikon Chemie, 10th Edition, Volume 1, 1996 (keyword: acetophenone). An increased acetophenone content is therefore not absolutely disadvantageous, in contrast to a higher content of dimeric styrene compounds, although all these secondary products reduce the yield of phenol, MEK, and acetone, and thus are to be formed, in principle, to the lowest possible extent.

[0011]

Thus, the goal is to make available a method for the production of phenol, MEK, and acetone, by the oxidation of a mixture containing cumene and sec-butylbenzene and Hock cleavage of cumene hydroperoxide and sec-butylbenzene hydroperoxide, formed during the oxidation, which has an improved yield of products, which are totally utilizable.

[0012]

This goal is attained, in accordance with the invention, according to Claim 1, by means of a method for the production of phenol, MEK, and acetone, with the oxidation of a mixture containing cumene and sec-butylbenzene, with gas containing molecular oxygen, and Hock cleavage of cumene hydroperoxide and sec-butylbenzene hydroperoxide formed during the oxidation, which [method] is characterized in that the cumene content in the oxidation mixture, containing cumene and sec-butylbenzene, is 3 to 15 wt%. Preferably, the cumene content in this mixture is 3 to 10 wt%, with particular preference, 5 to 10 wt%. Preferably, the mixture consists only of cumene and sec-butylbenzene.

[0013]

Surprisingly, it was discovered that in comparison to JP-62-114 922, clearly smaller additions of cumene to sec-butylbenzene, in accordance with this invention, are sufficient to attain a higher oxidation rate for the sec-butylbenzene oxidation. At the same time, the secondary product spectrum is positively influenced by smaller additions of cumene. As already mentioned, appreciable quantities of dimethylphenyl carbinol are formed, according to our own investigations, during the oxidation of a mixture, containing cumene and sec-butylbenzene, by

the decomposition of formed cumene hydroperoxide; these appreciable quantities are of decisive importance for residue yield, since in the following acid-catalyzed hydroperoxide cleavage, they are not reacted to marketable secondary products, such as dimeric styrene compounds and alkyl phenols, and thus represent pure yield losses, which perhaps can be utilized thermally. By the additions of cumene, reduced in accordance with invention, during the oxidation, however, the carbinol content in the oxidate also and thus, as a consequence, the yield of nonmarketable secondary products also, which must be disposed of, is reduced, due to the consequently smaller cumene hydroperoxide content. In accordance with the invention, therefore, the addition of cumene hydroperoxide directly to the oxidation reaction mixture is not desired either. As a result of the reduced cumene content, a stronger acetophenone formation can occur, in comparison to the reaction results from JP-62-114 922, depending on the reaction conditions. This can be accepted, as a rule, however, since in a manner which is known to the person skilled in the art from the cumene method, the acetophenone can be isolated during the workup of the product flow from the Hock's cleavage and it can be profitably marketed. If by using the method of the invention, such a large amount of acetophenone is formed that as a whole, the yield of phenol, acetone, and MEK drops, the acetophenone is preferably isolated as a value product also, so that the yield of utilizable products then increases in any case.

[0014]

Acetophenone is used as a high-boiling solvent for, among other things, dyes and resins; it is also used, for example, as a starting substance for syntheses in the pharmaceutical industry. Sources for acetophenone are, according to Römpp-Lexikon Chemie, 10th Edition, Volume 1, 1996, only the heating of benzene with acetyl chloride and aluminum chloride, and its formation as a secondary product in the cumene method.

[0015]

The method in accordance with the invention improves the method conditions during the reaction of a mixture containing cumene and sec-butylbenzene, therefore, in such a way that in addition to an oxidation rate which is still high, the yield of residues which can be utilized only thermally is reduced.

[0016]

The mixture used in the oxidation, in accordance with the invention, which contains cumene and sec-butylbenzene, can either be kept ready in storage tanks or can be formed by mixing from separate sources just before being introduced into oxidation reactors. It is also possible to meter in substance flows containing sec-butylbenzene or cumene, separately, into

oxidation reactors and to mix them there. Preferably, only mixtures of cumene and sec-butylbenzene of high purity are used. As a rule, bubble column reactors known from the cumene method are used as oxidation reactors. The oxidation takes place in a manner analogous to the cumene method, preferably without a catalyst, at temperatures of 100°C to 140°C, and under pressures of 1 to 20 bar absolute, in the presence of gas containing molecular oxygen, until as a rule, a total content of up to 30 wt% peroxides is contained in the oxidate. Air or oxygen are preferably used as the gas containing the molecular oxygen. The remaining components of the oxidate predominantly comprise, in addition to peroxides, unreacted sec-butylbenzene and cumene, since preferably sec-butylbenzene/cumene mixtures of a high purity are used. Furthermore, secondary products formed during the oxidation are contained. Among these are, as mentioned, especially dimethylphenyl carbinol, acetophenone, and 2-phenylbutanol. As in the traditional cumene method, the oxidation flow can be supplied to a concentration unit, directly or via a receiver as an intermediate storage unit; the content of sec-butylbenzene hydroperoxide is increased to 65 wt% and/or cumene hydroperoxide, to 10 wt%, preferably distillatively, under vacuum, by the separation of unreacted sec-butylbenzene and/or cumene. Separated sec-butylbenzene and/or cumene is preferably returned to the oxidation step after an optionally supplementary workup.

[0017]

The substance flow from the concentration is then supplied to the cleavage, which, in accordance with the invention, is preferably carried out acid-catalyzed, preferably by means of sulfuric acid, in a homogeneous phase. Sec-butylbenzene hydroperoxide and cumene hydroperoxide are essentially reacted here to phenol, MEK, and acetone. Suitable cleavage reactors and reaction conditions can be borrowed, for example, from EP-0 589 588 A1 or WO 97/06905. It may be advantageous to subject the cleavage product, analogously to the method in this patent document, to a post-tempering, so as to reduce the content of some other secondary products. Subsequently, a preferably distillative workup of the cleavage product mixture in a manner which is familiar to the person skilled in the art and analogous to the cumene method, takes place, so as to isolate the value products phenol, MEK, and acetone. An acetophenone-containing heavy-boiling fraction is thereby yielded, from which the acetophenone can be isolated, for example, according to the method of US-4 559 110 or by thermal cracking of heavy boilers and a distillative workup. Acetophenone can also be obtained as the residue of a decreased value product.

[0018]

The method of the invention is not limited to the main method steps sketched here; rather, all method variants known from the cumene method, supplementary steps, or connecting steps can also be examined for their suitability for the method of the invention. The oxidation step with a charge mixture containing sec-butylbenzene and cumene, with a cumene content of 3 to 15 wt%, always remains thereby essential to the invention, so as to increase the oxidation rate and reduce secondary product formation. In this way, it is possible to attain cleavage yields for the value products phenol, MEK, and acetone of over 95%, based on the charge substances sec-butylbenzene and cumene.

[0019]

The method of the invention is explained in more detail by the following examples, without being limited to them:

Comparison Example 1

[0020]

A mixture containing 85 wt% sec-butylbenzene and 15 wt% cumene hydroperoxide is oxidized with oxygen in a thermostatted bubble column reactor. The reaction temperature is 132°C. After 30, 90, and 120 min, samples are taken from the reactor and investigated for their content of sec-butylbenzene hydroperoxide (for short: BHP) and cumene hydroperoxide (for short: CHP) and some secondary products. Table 1 shows the results (carbinol stands for dimethylphenyl carbinol).

Table 1*

Zeit Min. ①	BHP Gew.-% ②	CHP Gew.-% ③	Acetophenon Gew.-% ④	Propiophenon Gew.-% ⑤	Carbinol Gew.- % ⑥	2-Phenylbuta- nol Gew.-% ⑦
30	5,15	14,04	0,37	0,01	1,48	0,04
90	14,79	13,32	1,61	0,1	2,74	0,32
120	18,61	13,15	2,97	0,15	3,30	0,61

Key: 1 Time, min
 2 BHP, wt%
 3 CHP, wt%
 4 Acetophenone, wt%

* [In the tables, commas in numbers represent decimal points.]

- 5 Propiophenone, wt%
- 6 Carbinol, wt%
- 7 2-Phenylbutanol, wt%

Comparison Example 2

[0021]

Under the same conditions as in Comparison Example 1, a mixture of sec-butylbenzene with 50 wt% cumene, based on the sec-butylbenzene content, is oxidized. The sampling takes place after 150 and 180 min. Table 2 shows the results.

Table 2

Zelt Min. (1)	BHP Gew.-% (2)	CHP Gew.-% (3)	Acetophenon Gew.-% (4)	Propiophenon Gew.-% (5)	Carbinol Gew.-% (6)	2-Phenylbutanol Gew.-% (7)
150	6,6	10,46	0,95	0,06	0,85	0,16
180	8,96	13,66	1,51	0,09	1,42	0,27

- Key:
- 1 Time, min
 - 2 BHP, wt%
 - 3 CHP, wt%
 - 4 Acetophenone, wt%
 - 5 Propiophenone, wt%
 - 6 Carbinol, wt%
 - 7 2-Phenylbutanol, wt%

Example 3 (in accordance with the invention)

[0022]

Under the same conditions as in Comparison Example 1, a mixture of 95 wt% sec-butylbenzene with 5 wt% cumene is oxidized. The content of the substances tested in Comparison Example 1 in the oxidate are determined after 270, 300, and 330 min. Table 3 shows the results.

Table 3

Zeit Min. ①	BHP Gew.-% ②	CHP Gew.-% ③	Acetophenon Gew.-%④	Propiophenon Gew.-%⑤	Carbinol Gew.- % ⑥	2-Phenylbuta- nol Gew.-%⑦
270	14,9	1,3	2,06	0,49	0,18	0,49
300	17,4	1,43	2,67	0,17	0,20	0,60
330	19,9	1,58	3,39	0,20	0,26	0,86

Key: 1 Time, min
 2 BHP, wt%
 3 CHP, wt%
 4 Acetophenone, wt%
 5 Propiophenone, wt%
 6 Carbinol, wt%
 7 2-Phenylbutanol, wt%

[0023]

Compared with Comparison Examples 1 and 2, the content of carbinol in the oxidate is clearly reduced in spite of a substantially longer oxidation time, whereas there is only a moderate increase in the precipitation of the acetophenone formation. The oxidation in accordance with the invention therefore has a positive effect on the residue formation, since the acetophenone can be obtained as a value substance. In contrast to Comparison Examples 1 and 2, the summary fraction of the secondary products 2-phenylbutanol, carbinol, and propiophenone is clearly lower with comparable BHP contents.

Example 4 (in accordance with the invention)

[0024]

Under the same conditions as in Comparison Example 1, a mixture of 90 wt% sec-butylbenzene with 10 wt% cumene is oxidized. The content of the substances investigated in Comparison Example 1 in the oxidate are determined after 300 and 330 min. Table 4 shows the results.

Table 4

Zeit Min. ①	BHP Gew.-% ②	CHP Gew.-% ③	Acetophenon Gew.-% ④	Propiophenon Gew.-% ⑤	Carbinol Gew.-% ⑥	2-Phenylbutanol Gew.-% ⑦
300	19,3	3,33	3,18	0,18	0,52	0,80
330	22,20	3,67	4,18	0,25	0,68	1,08

- 1 Time, min
- 2 BHP, wt%
- 3 CHP, wt%
- 4 Acetophenone, wt%
- 5 Propiophenone, wt%
- 6 Carbinol, wt%
- 7 2-Phenylbutanol, wt%

[0025]

In contrast to Comparison Examples 1 and 2, the content of carbinols in the oxidate is clearly lower in spite of the substantially longer oxidation time. If acetophenone is isolated as a value product, then the residue quantity is thereby permanently reduced.

Comparison Example 5

[0026]

Under the same conditions as in Examples 3 and 4, pure sec-butylbenzene is oxidized. After 330 min, the values shown in Table 5 are determined.

Table 5

Zeit Min. ①	BHP Gew.-% ②	Acetophenon Gew.-% ③	Propiophenon Gew.-% ④	2-Phenylbutanol Gew.-% ⑤
330	11,3	1,62	0,11	0,40

- 1 Time, min
- 2 BHP, wt%
- 3 Acetophenone, wt%
- 4 Propiophenone, wt%
- 5 2-Phenylbutanol, wt%

[0027]

Due to the sec-butylbenzene hydroperoxide content of only approximately 11 wt% in the oxidate, which is clearly lower in comparison to Examples 3 and 4, the high oxidation rate in the method of the invention is clearly proved.

Example 6 (in accordance with the invention)

[0028]

A mixture, consisting of 95% sec-butylbenzene and 5% cumene is oxidized at 132°C with oxygen in a thermostatted bubble column reactor. After an oxidation time of 5.5 h, the oxidate contains, according to GC analysis, 1.14 wt% CHP and 18.5 wt% sec-butylbenzene hydroperoxide. This mixture is subsequently subjected to concentration in a high vacuum, where the yielded concentrate, according to GC analysis, contains 3.49 wt% CHP and 58.18 wt% sec-butylbenzene hydroperoxide. The hydrocarbon mixture yielded as a distillate contains less than 1 wt% peroxide, calculated as CHP. The concentrate is then subjected to monophasic splitting at 50°C in the presence of 2000 ppm sulfuric acid dissolved in acetone, or in a test cleavage product consisting of acetone, MEK, phenol, and hydrocarbons.

[0029]

According to an evaluation of the GC analysis, the cleavage yields are above 95% for acetone, above 95% for MEK, and above 95% for phenol.

Claims

1. Method for the production of phenol, methyl ethyl ketone, and acetone by the oxidation of a mixture containing sec-butylbenzene and cumene with gas containing molecular oxygen and Hock cleavage of sec-butylbenzene hydroperoxide and cumene hydroperoxide, formed during the oxidation, characterized in that the cumene content in the mixture containing sec-butylbenzene and cumene is 3 to 15 wt%.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the cumene content in the mixture is 3 to 10 wt%.

3. Method according to Claim 2, characterized in that the cumene content in the mixture is 5 to 10 wt%.

4. Method according to at least one of the previous claims, characterized in that the mixture consists of sec-butylbenzene and cumene of high purity.

5. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the oxidation takes place at temperatures of 100°C to 140°C and pressures of 1 to 20 bar absolute.

6. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that air is used as the gas containing molecular oxygen.

7. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the oxidate is concentrated, before the cleavage, distillatively, by separation of sec-butylbenzene or cumene or both.

8. Method according to Claim 7, characterized in that separated sec-butylbenzene or cumene or both are resupplied to the oxidation.

9. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the cleavage mixture is homogeneous.

10. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that the cleavage is acid-catalyzed.

11. Method according to Claim 10, characterized in that sulfuric acid is used as the acid catalyst.

12. Method according to at least one of the preceding claims, characterized in that acetophenone is isolated from the cleavage product mixture.

European
Patent Office

Application Number
EP 00 11 7401

EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. ⁷)
A,D	PATENT-ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 011, No. 326 (C-454), October 23, 1987 (1987-10-23) & JP 62 114922 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), May 26, 1987 (1987-05-26) * Summary * -----	1-12	C07C37/08 C07C45/53
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ⁷) C07C
The present search report has been drawn up for all claims.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search December 21, 2000	Examiner Janus, S
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: Particularly relevant if taken alone. Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category. A: Technological background. O: Non-written disclosure. P: Intermediate document. T: Theory or principle underlying the invention. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. D: Document cited in the application. L: Document cited for other reasons. &: Member of the same patent family, corresponding document.			

APPENDIX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN
PATENT APPLICATION NO.

EP 00 11 7401

In this appendix, the patent family members of patent documents listed in the above-referenced European Search Report are indicated.

The data on the family members correspond to the state of the files of the European Patent Office on
These data serve only for information and are given without guarantee.

December 21, 2000

Patent document listed in the search report	Date of publication	Member(s) of the patent family	Date of publication
JP 62114922 A	May 26, 1987	NONE	

For additional details regarding this Appendix: see Official Journal of the European Patent Office No. 12/82